

REC'D 04 JUN 2003

WIPO

PCT



Handwritten signature

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 15 145.8

Anmeldetag: 5. April 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Fungizide Mischungen auf der Basis von
Benzamidoxim-Derivaten und Azolen

IPC: A 01 N, C 07 D, C 07 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 23. April 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Handwritten signature

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Hoiß

Fungizide Mischungen auf der Basis von Benzamidoxim-Derivaten und Azolen

5 Beschreibung

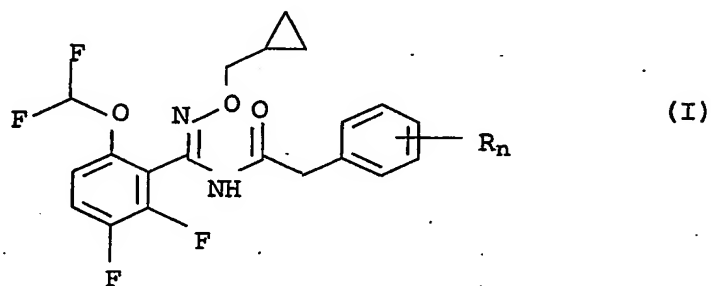
Die vorliegende Erfindung betrifft

Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

10

(1) ein Benzamidoxim-Derivat der Formel I

15



20

wobei der Substituent und der Index die folgenden Bedeutungen haben kann:

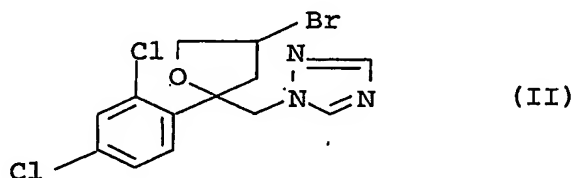
25 R Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy

n 1, 2 oder 3,

30 und ein Azolderivat oder dessen Salze oder Addukte, ausgewählt aus

(2) Bromuconazole der Formel II

35

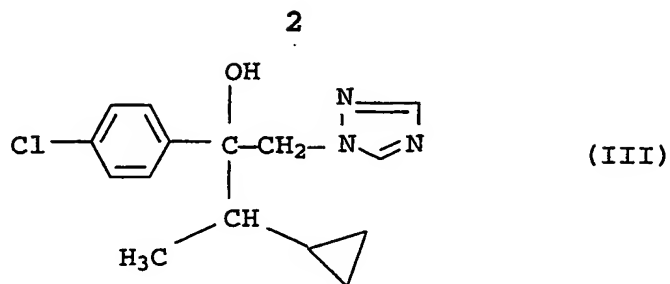


40

oder

(3) Cyproconazole der Formel III

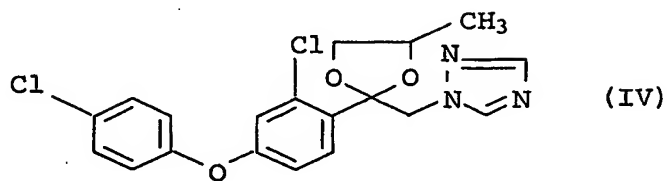
45



oder

10

(4) Difenoconazole der Formel IV



oder

20

(5) Diniconazole der Formel V

25

30 oder

(6) Epoxiconazole der Formel VI

35

40

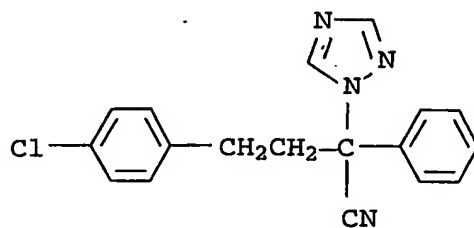
oder

45

3

(7) Fenbuconazole der Formel VII

5



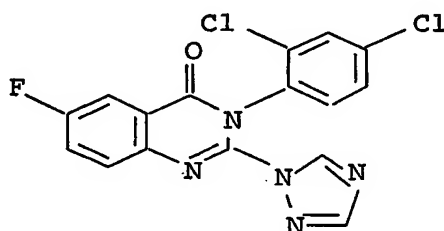
(VII)

10

oder

(8) Fluquinconazole der Formel VIII

15



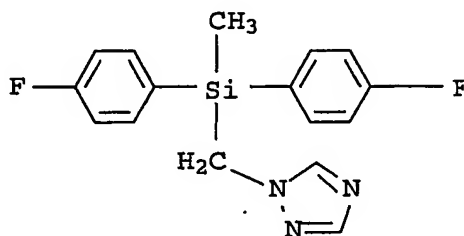
(VIII)

20

oder

25 (9) Flusilazole der Formel IX

30

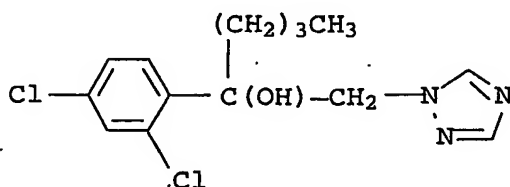


(IX)

35 oder

(10) Hexaconazole der Formel X

40



(X)

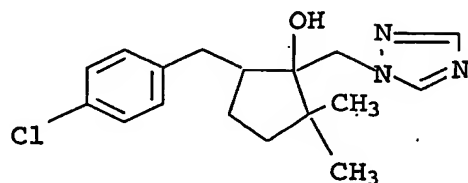
45

oder

4

(11) Metconazole der Formel XI

5

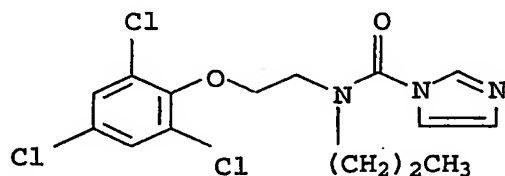


(XI)

10 oder

(12) Prochloraz der Formel XII

15

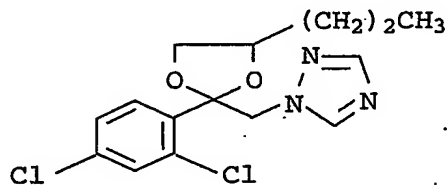


(XII)

20 oder

(13) Propiconazole der Formel XIII

25



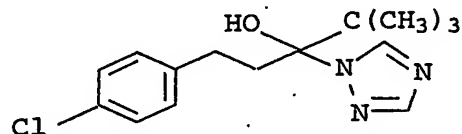
(XIII)

30

oder

(14) Tebuconazole der Formel XIV

35



(XIV)

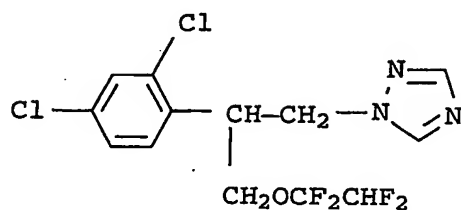
40

oder

(15) Tetraconazole der Formel XV

45

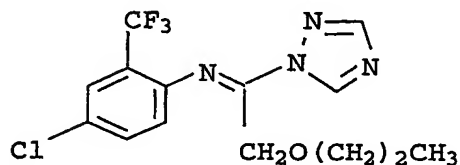
5



(XV)

oder

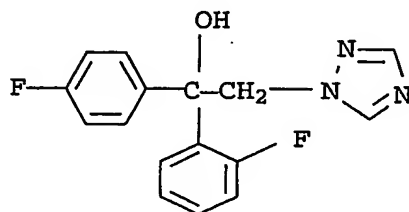
10 (16) Triflumizole der Formel XVI



(XVI)

oder

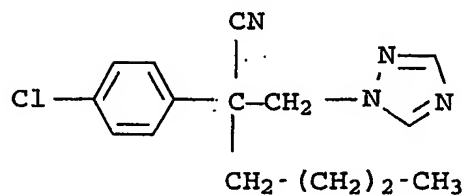
20 (17) Flutriafol der Formel XVII



(XVII)

30 oder

(18) Myclobutanil der Formel XVIII



(XVIII)

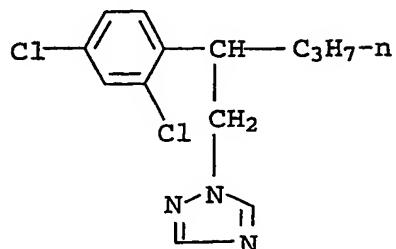
oder

(19) Penconazole der Formel XIX

45

6

5

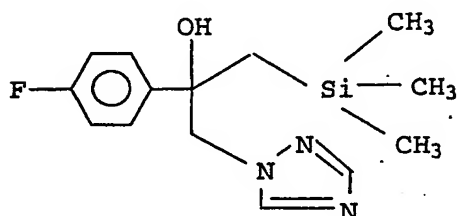


(XIX)

10 oder

(20) Simeconazole der Formel XX

15



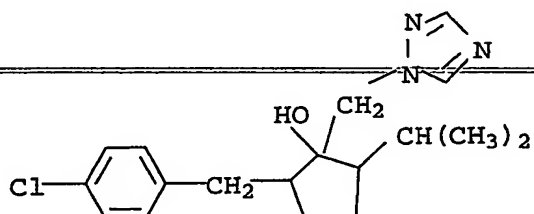
(XX)

20

oder

(21) Ipconazole der Formel XXI

25



(XXI)

30

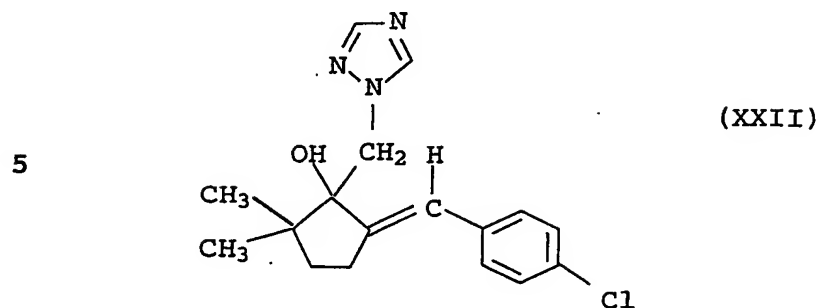
35 oder

(22) Triticonazole der Formel XXII

40

45

7

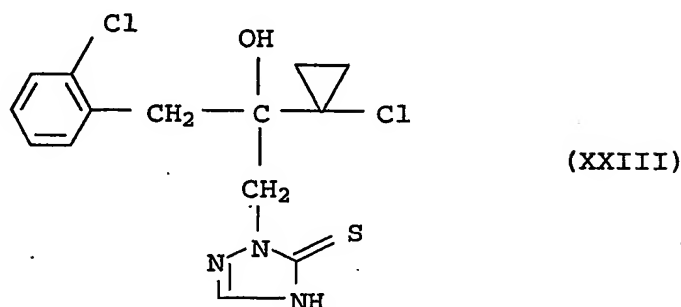


10

oder

(23) Prothioconazole der Formel XXIII

15



20

in einer synergistisch wirksamen Menge.

25

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen mit Mischungen der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XXIII und die Verwendung der Verbindung I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XXIII zur Herstellung derartiger Mischungen sowie Mittel, die diese Mischungen enthalten.

Aus der EP-A-1017670 sind Benzamidoxim-Derivate der Formel I bekannt.

35

Aus den EP-B 531,837, EP-A 645,091 und WO 97/06678 sind fungizide Mischungen bekannt, die als eine Wirkstoffkomponente eines der Azole II bis XXIII enthalten.

40 Die Azolderivate II bis XXIII, deren Herstellung und deren Wirkung gegen Schadpilze ist an sich bekannt:

Bromuconazole (II): Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 5-6, 439 (1990);

45 Cyproconazole (III): US-A 4,664,696;

Difenoconazole (IV): GB-A 2,098,607;

Diniconazole (V): CAS RN [83657-24-3];

- Epoxiconazole (VI): EP-A 196 038;
Fenbuconazole (VII): EP-A 251 775;
Fluquinconazole (VIII): Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 5-3, 411 (1992);
5 Flusilazole (IX): Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 1, 413 (1984);
Hexaconazole (X): CAS RN [79983-71-4];
Metconazole (XI): Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 5-4, 419 (1992);
10 Prochloraz (XII): US-A 3,991,071;
Propiconazole (XIII): GB-A 1,522,657;
Tebuconazole (IV): US-A 4,723,984;
Tetraconazole (XV): Proc. Br. Crop Prot. Conf.-Pests Dis., 1, 49 (1988);
15 Triflumizole (XVI): JP-A 79/119,462
Flutriafol (XVII): CAS RN [76674-21-0]
Myclobutanil (XVIII): CAS RN [88671-89-0]
Penconazole (XIX): Pesticide Manual, 12th Ed. (2000), Seite 712
Simeconazole (XX): The BCPC Conference- Pests and Diseases 2000,
20 S. 557-562
Ipconazole (XXI): EP-A-0 267 778
Triticonazole (XXII): EP-A-0 378 953
Prothioconazole (XXIII): WO 96/16048

- 25 Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, weitere Mittel zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere für bestimmte Indikationen zur Verfügung zu stellen.

- Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe mit
30 einer Mischung gelöst wird, welche als Wirkstoffe Benzamidoxim-Derivate der eingangs definierten Formel I und als weitere fungizid wirksame Komponente einen fungiziden Wirkstoff aus der Klasse der Azole II bis XXIII enthält.

- 35 Die erfindungsgemäßen Mischungen wirken synergistisch und sind daher zur Bekämpfung von Schadpilzen und insbesondere von echten Mehltaupilzen in Getreide, Gemüse und Reben besonders geeignet.

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung steht Halogen für Fluor,
40 Chlor, Brom und Jod und insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

- Der Ausdruck "Alkyl" umfaßt geradkettige und verzweigte Alkylgruppen. Vorzugsweise handelt es sich dabei um geradkettige oder verzweigte C₁-C₄-Alkylgruppen. Beispiele für Alkylgruppen sind Al-
45 kyl wie insbesondere Methyl, Ethyl, Propyl, 1-Methylethyl, Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl und 1,1-Dimethylethyl.

Halogenalkyl steht für eine wie oben definierte Alkylgruppe, die mit einem oder mehreren Halogenatomen, insbesondere Fluor und Chlor, teilweise oder vollständig halogeniert ist. Vorzugsweise sind 1 bis 3 Halogenatome vorhanden, wobei die Difluormethan/-5 oder die Trifluormethylgruppe besonders bevorzugt ist.

Die obigen Ausführungen zur Alkylgruppe und Halogenalkylgruppe gelten in entsprechender Weise für die Alkyl- und Halogenalkylgruppe in Alkoxy und Halogenalkoxy.

10

Der Rest R in der Formel I steht vorzugsweise für ein Wasserstoffatom.

Als Azolderivat enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen mindestens eine Verbindung der Formel II bis XXIII.

Um die synergistische Wirkung zu entfalten, genügt bereits ein geringer Anteil an Benzamidoxim-Derivat der Formel I. Vorzugsweise setzt werden Benzamidoxim-Derivat und Azol in einem Gewichtsverhältnis im Bereich von 20:1 bis 1:20, insbesondere 10:1 bis 1:10 eingesetzt.

Die Azole II-XXIII sind wegen des basischen Charakters der in ihnen enthaltenden Stickstoffatome in der Lage, mit anorganischen oder organischen Säuren oder mit Metallionen Salze oder Addukte zu bilden.

Beispiele für anorganische Säuren sind Halogenwasserstoffsäuren wie Fluorwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff und Jodwasserstoff, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Salpetersäure.

Als organische Säuren kommen beispielsweise Ameisensäure, Kohlensäure und Alkansäuren wie Essigsäure, Trifluoressigsäure, Trichloressigsäure und Propionsäure sowie Glycolsäure, Thiocyan-säure, Milchsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, Benzoesäure, Zimtsäure, Oxalsäure, Alkylsulfonsäuren (Sulfonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylsulfonsäuren oder -disulfonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Sulfonsäuregruppen tragen), Alkylphosphonsäuren (Phosphonsäuren mit geradkettigen oder verzweigten Alkylresten mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen), Arylphosphonsäuren oder -diphosphonsäuren (aromatische Reste wie Phenyl und Naphthyl welche eine oder zwei Phosphorsäurereste tragen), wobei die Alkyl- bzw. Arylreste weitere Substituenten tragen können, z.B. p-Toluolsulfonsäure, Salizylsäure, p-Aminosalizylsäure, 2-Phenoxybenzoesäure, 2-Acetoxybenzoesäure etc.

10

Als Metallionen kommen insbesondere die Ionen der Elemente der ersten bis achten Nebengruppe, vor allem Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink und daneben der zweiten Hauptgruppe, vor allem Calcium und Magnesium, der dritten und vierten Hauptgruppe, insbesondere Aluminium, Zinn und Blei in Betracht. Die Metalle können dabei gegebenenfalls in verschiedenen ihnen zukommenden Wertigkeiten vorliegen.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Bromuconazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Cyproconazol.

15 Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Difenoconazol.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Diniconazol.

20

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Epoxiconazol.

25 Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Fenbuconazol.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Fluquinconazol.

30 Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Flusilazol.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Hexaconazol.

35

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Metconazol.

40 Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Prochloraz.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Propiconazol.

45 Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Tebuconazol.

11

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Triflumizol.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I 5 mit Flutriafol.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Myclobutanil.

10 Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Penconazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Simeconazole.

15

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Ipconazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I 20 mit Triticonazole.

Bevorzugt sind Mischungen des Benzamidoxim-Derivates der Formel I mit Prothioconazole.

25 Bevorzugt setzt man bei der Bereitstellung der Mischungen die reinen Wirkstoffe I bis XXIII ein, denen man weitere Wirkstoffe gegen Schadpilze oder gegen andere Schädlinge wie Insekten, Spinntiere oder Nematoden oder auch herbizide oder wachstumsregulierende Wirkstoffe oder Düngemittel beimischen kann.

30

Die Mischungen aus den Verbindungen I mit mindestens einer der Verbindungen II bis XXIII bzw. die Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis XXIII gleichzeitig, gemeinsam oder getrennt angewandt, zeichnen sich durch eine hervorragende Wirkung

35 kung gegen ein breites Spektrum von pflanzenpathogenen Pilzen, insbesondere aus der Klasse der Ascomyceten, Basidiomyceten, Phycomyceten und Deuteromyceten aus. Sie sind z.T. systemisch wirksam und können daher auch als Blatt- und Bodenfungizide eingesetzt werden.

40

Besondere Bedeutung haben sie für die Bekämpfung einer Vielzahl von Pilzen an verschiedenen Kulturpflanzen wie Baumwolle, Gemüsepflanzen (z.B. Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächse), Gerste, Gras, Hafer, Bananen, Kaffee, Mais, Obst-

45 pflanzen, Reis, Roggen, Soja, Wein, Weizen, Zierpflanzen, Zuckerrohr sowie an einer Vielzahl von Samen.

12

- Insbesondere eignen sie sich zur Bekämpfung der folgenden pflanzenpathogenen Pilze: *Blumeria graminis* (echter Mehltau) an Getreide, *Erysiphe cichoracearum* und *Sphaerotheca fuliginea* an Kürbisgewächsen, *Podosphaera leucotricha* an Äpfeln, *Uncinula* 5 *necator* an Reben, *Puccinia*-Arten an Getreide, *Rhizoctonia*-Arten an Baumwolle, Reis und Rasen, *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, *Venturia inaequalis* (Schorf) an Äpfeln, *Helminthosporium*-Arten an Getreide, *Septoria nodorum* an Weizen, *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben, 10 *Cercospora arachidicola* an Erdnüssen, *Pseudocercospora* *herpotrichoides* an Weizen und Gerste, *Pyricularia oryzae* an Reis, *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten, *Plasmopara viticola* an Reben, *Pseudoperonospora*-Arten in Hopfen und Gurken, *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst, *Mycosphaerella*-Arten in 15 Bananen sowie *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten.

Besonders bevorzugt sind die erfindungsgemäßen Mischungen zur Bekämpfung von echten Mehltäupilzen in Getreide-, Reben- und Gemüse- 20 sekulturen sowie in Zierpflanzen einsetzbar.

20

Die Verbindung I und mindestens eine der Verbindungen II bis XXIII können gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander aufgebracht werden, wobei die Reihenfolge bei getrennter Applikation im allgemeinen keine Auswirkung auf den Bekämpfungserfolg hat. 25

25

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Mischungen liegen, vor allem bei landwirtschaftlichen Kulturflächen, je nach Art des gewünschten Effekts bei 0,01 bis 8 kg/ha, vorzugsweise 0,1 bis 5 30 kg/ha, insbesondere 0,5 bis 3,0 kg/ha.

30

Die Aufwandmengen liegen dabei für die Verbindungen I bei 0,01 bis 2,5 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 2,5 kg/ha, insbesondere 0,1 bis 1,0 kg/ha. 35

35

Die Aufwandmengen für die Verbindungen II bis XXIII liegen entsprechend bei 0,01 bis 10 kg/ha, vorzugsweise 0,05 bis 5 kg/ha, insbesondere 0,05 bis 2,0 kg/ha. 40

- 40 Bei der Saatgutbehandlung werden im allgemeinen Aufwandmengen an Mischung von 0,001 bis 250 g/kg Saatgut, vorzugsweise 0,01 bis 100 g/kg, insbesondere 0,01 bis 50 g/kg verwendet.

- 45 Sofern für Pflanzen pathogene Schadpilze zu bekämpfen sind, erfolgt die getrennte oder gemeinsame Applikation der Verbindungen I und mindestens eine der Verbindungen II bis XXIII oder deren Mischungen aus den Verbindungen I und mindestens eine der

13

Verbindungen II bis XXIII durch Besprühen oder Bestäuben der Samen, der Pflanzen oder der Böden vor oder nach der Aussaat der Pflanzen oder vor oder nach dem Auflaufen der Pflanzen.

- 5 Die erfindungsgemäßen fungiziden synergistischen Mischungen bzw. die Verbindung I und mindestens eine der Verbindungen II bis XXIII können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulver und Suspensionen oder in Form von hochprozentigen wäßrigen, öligen oder sonstigen Suspensionen, Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten aufbereitet und durch Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Gießen angewendet werden. Die Anwendungsform ist abhängig vom Verwendungszweck; sie soll in jedem Fall eine möglichst feine und gleichmäßige Verteilung der erfindungsgemäßen
- 10 Mischung gewährleisten.

- Die Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Verstrecken des Wirkstoffs mit Lösungsmitteln und/oder Trägerstoffen, gewünschtenfalls unter Verwendung von Emulgiermitteln
- 20 und Dispergiermitteln, wobei im Falle von Wasser als Verdünnungsmittel auch andere organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden können. Als Hilfsstoffe kommen dafür im wesentlichen in Betracht: Lösungsmittel wie Aromaten (z.B. Xylol), chlorierte Aromaten (z.B. Chlorbenzole), Paraffine (z.B.
- 25 Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol), Ketone (z.B. Cyclohexanon), Amine (z.B. Ethanolamin, Dimethylformamid) und Wasser; Trägerstoffe wie natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silikate); Emulgiermittel wie nicht-
- 30 ionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel wie Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.

- Als oberflächenaktive Stoffe kommen die Alkali-, Erdalkali-,
- 35 Ammoniumsalze von aromatischen Sulfonsäuren, z.B. Lignin-, Phenol-, Naphthalin- und Dibutyl-naphthalinsulfonsäure, sowie von Fettsäuren, Alkyl- und Alkylarylsulfonaten, Alkyl-, Laurylether- und Fettalkoholsulfaten, sowie Salze sulfatierter Hexa-, Hepta- und Octadecanole oder Fettalkoholglycolethern, Kondensationspro-
- 40 dukte von sulfoniertem Naphthalin und seinen Derivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctyl-, Octyl- oder Nonylphenol, Alkylphenol- oder Tributylphenylpolyglycolether,
- 45 Alkylarylpolyetheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkohol-ethylenoxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether oder Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglycolether-

14

acetat, Sorbitester, Lignin-Sulfitablaugen oder Methylcellulose in Betracht.

Pulver Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsamen Vermahlen der Verbindung I oder II bis XXIII oder der Mischung aus den Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis XXIII mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

- 10 Granulate (z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- oder Homogengranulate) werden üblicherweise durch Bindung des Wirkstoffs oder der Wirkstoffe an einen festen Trägerstoff hergestellt.

Als Füllstoffe bzw. feste Trägerstoffe dienen beispielsweise
15 Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, sowie Düngemittel wie Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl,
20 Cellulosepulver oder andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen 0,1 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 90 Gew.-% einer der Verbindungen I oder II
25 bis XXIII bzw. der Mischung aus den Verbindungen I und mindestens einer der Verbindungen II bis XXIII. Die Wirkstoffe werden dabei in einer Reinheit von 90% bis 100%, vorzugsweise 95% bis 100% (nach NMR- oder HPLC-Spektrum) eingesetzt.

- 30 Die Anwendung der Verbindungen I oder II bis XXIII, der Mischungen oder der entsprechenden Formulierungen erfolgt so, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit einer fungizid wirksamen Menge der Mischung, bzw. der
35 Verbindungen I und mindestens eine der Verbindungen II bis XXIII bei getrennter Ausbringung, behandelt.

Die Anwendung kann vor oder nach dem Befall durch die Schadpilze erfolgen.

40

Beispiele für solche Zubereitungen, welche die Wirkstoffe enthalten, sind:

- I. eine Lösung aus 90 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 10 Gew.-
45 Teilen N-Methylpyrrolidon, die zur Anwendung in Form kleiner Tropfen geeignet ist;
II. eine Mischung aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 80 Gew.-

15

- Teilen Xylol, 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ölsäure-N-monoethanolamid, 5 Gew.-Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 5 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl; durch feines Verteilen der Lösung in Wasser erhält man eine Dispersion;
- 5
- III. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 40 Gew.-Teilen Cyclohexanon, 30 Gew.-Teilen Isobutanol, 20 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- 10
- IV. eine wäßrige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 25 Gew.-Teilen Cyclohexanol, 65 Gew.-Teilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gew.-Teilen des Anlagerungsproduktes von 40 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Ricinusöl;
- 15
- V. eine in einer Hammermühle vermahlene Mischung aus 80 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 3 Gew.-Teilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphthalin-1-sulfonsäure, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfitablaue und 7 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel; durch feines Verteilen der Mischung in Wasser erhält man eine Spritzbrühe;
- 20
- VI. eine innige Mischung aus 3 Gew.-Teilen der Wirkstoffe und 97 Gew.-Teilen feinteiligem Kaolin; dieses Stäubemittel enthält 3 Gew.-% Wirkstoff;
- 25
- VII. eine innige Mischung aus 30 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 92 Gew.-Teilen pulverförmigem Kieselsäuregel und 8 Gew.-Teilen Paraffinöl, das auf die Oberfläche dieses Kieselsäuregels gesprüht wurde; diese Aufbereitung gibt dem Wirkstoff eine gute Haftfähigkeit;
- 30
- VIII. eine stabile wäßrige Dispersion aus 40 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 10 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehyd-Kondensates, 2 Gew.-Teilen Kieselgel und 48 Gew.-Teilen Wasser, die weiter verdünnt werden kann;
- 35
- IX. eine stabile ölige Dispersion aus 20 Gew.-Teilen der Wirkstoffe, 2 Gew.-Teilen des Calciumsalzes der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Gew.-Teilen Fettalkohol-polyglykolether, 20 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines Phenolsulfonsäure-Harnstoff-Formaldehydkondensates und 88 Gew.-Teilen eines paraffinischen Mineralöls.
- 40

Anwendungsbeispiel

- 45 Die synergistische Wirkung der erfindungsgemäßen Mischungen läßt sich durch die folgenden Versuche zeigen:

16

Die Wirkstoffe werden getrennt oder gemeinsam als 10%ige Emulsion in einem Gemisch aus 63 Gew.-% Cyclohexanon und 27 Gew.-% Emulgator aufbereitet und entsprechend der gewünschten Konzentration mit Wasser verdünnt.

5

Die Auswertung erfolgt durch Feststellung der befallenen Blattflächen in Prozent. Diese Prozent-Werte werden in Wirkungsgrade umgerechnet. Der Wirkungsgrad (\bar{W}) wird nach der Formel von Abbot wie folgt bestimmt:

10

$$W = (1 - \alpha) \cdot 100 / \beta$$

α entspricht dem Pilzbefall der behandelten Pflanzen in % und

15

β entspricht dem Pilzbefall der unbehandelten (Kontroll-) Pflanzen in %

20

Bei einem Wirkungsgrad von 0 entspricht der Befall der behandelten Pflanzen demjenigen der unbehandelten Kontrollpflanzen; bei einem Wirkungsgrad von 100 wiesen die behandelten Pflanzen keinen Befall auf.

25

Die zu erwartenden Wirkungsgrade der Wirkstoffmischungen wurden nach der Colby Formel [R.S. Colby, Weeds 15, 20-22 (1967)] ermittelt und mit den beobachteten Wirkungsgraden verglichen.

$$\text{Colby Formel: } E = x + y - x \cdot y / 100$$

30

E zu erwartender Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz der Mischung aus den Wirkstoffen A und B in den Konzentrationen a und b

35

x der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs A in der Konzentration a

y der Wirkungsgrad, ausgedrückt in % der unbehandelten Kontrolle, beim Einsatz des Wirkstoffs B in der Konzentration b

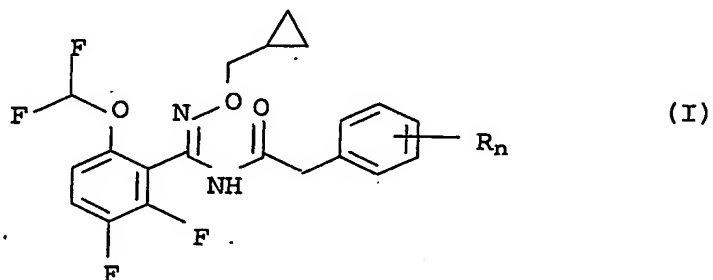
40

45

Patentansprüche

1. Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

(1) ein Benzamidoxim-Derivat der Formel I



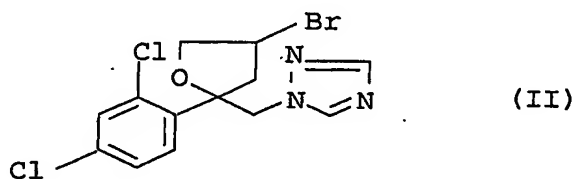
wobei der Substituent und der Index die folgenden Bedeutungen haben kann:

R Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy

n 1, 2 oder 3,

und ein Azolderivat oder dessen Salze oder Addukte, ausgewählt aus

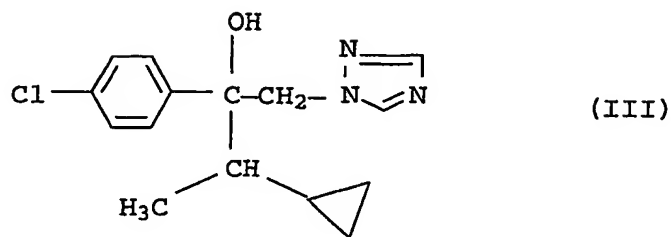
(2) Bromuconazole der Formel II



oder

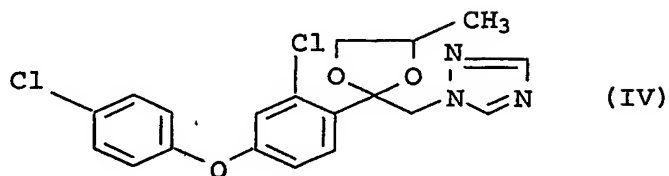
(3) Cyproconazole der Formel III

2



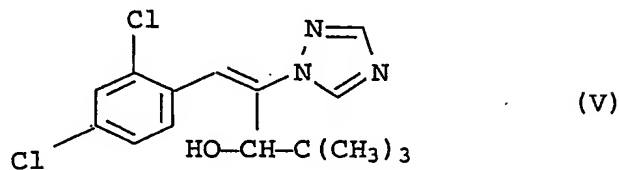
oder

(4) Difenoconazole der Formel IV



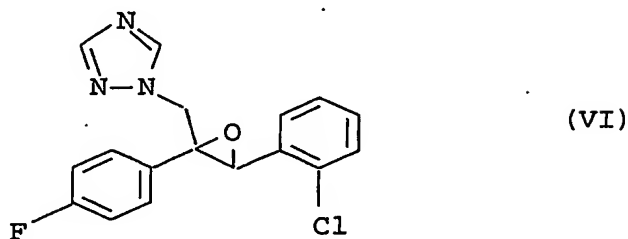
oder

(5) Diniconazole der Formel V



oder

(6) Epoxiconazole der Formel VI

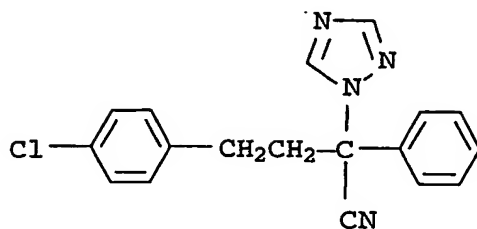


oder

(7) Fenbuconazole der Formel VII

3

5



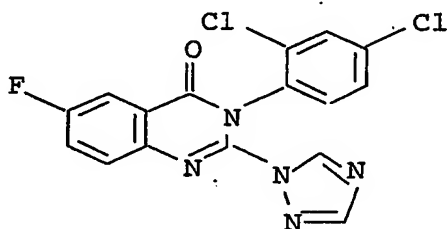
(VII)

oder

10

(8) Fluquinconazole der Formel VIII

15



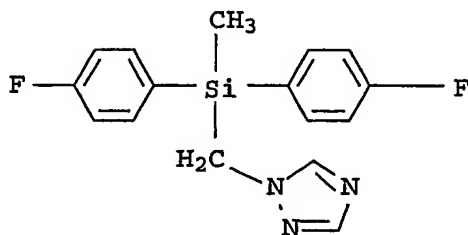
(VIII)

20

oder

(9) Flusilazole der Formel IX

25



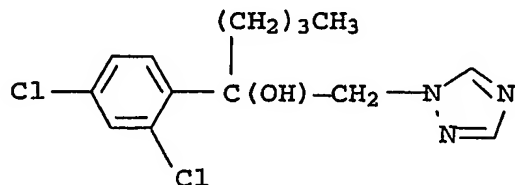
(IX)

30

oder

(10) Hexaconazole der Formel X

35



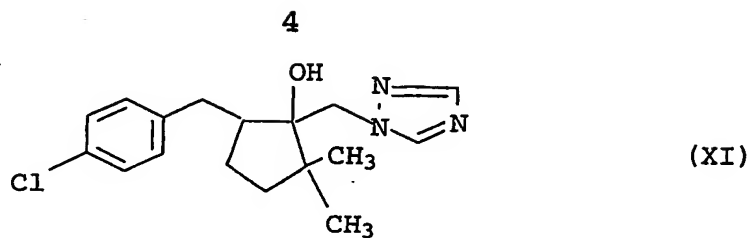
(X)

40

oder

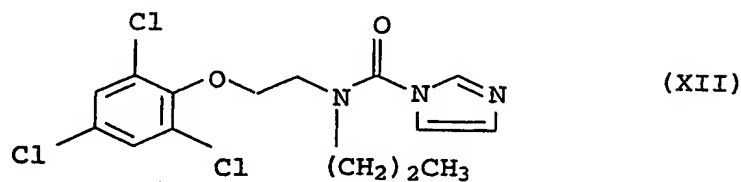
45

(11) Metconazole der Formel XI



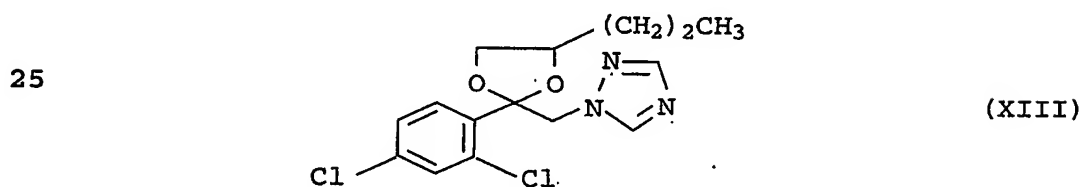
oder

10 (12) Prochloraz der Formel XII



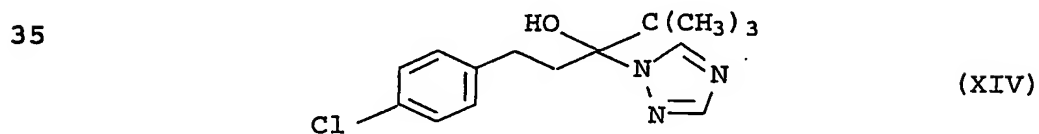
oder

20 (13) Propiconazole der Formel XIII



30 oder

(14) Tebuconazole der Formel XIV

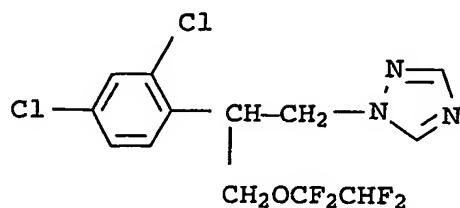


40 oder

(15) Tetraconazole der Formel XV

45

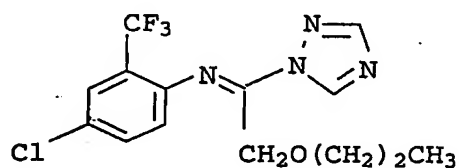
5



(XV)

oder

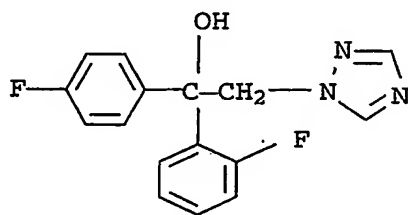
(16) Triflumizole der Formel XVI



(XVI)

oder

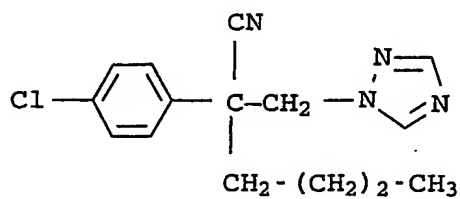
(17) Flutriafol der Formel XVII



(XVII)

oder

(18) Myclobutanil der Formel XVIII

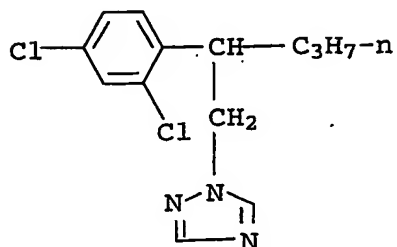


(XVIII)

oder

(19) Penconazole der Formel XIX

6



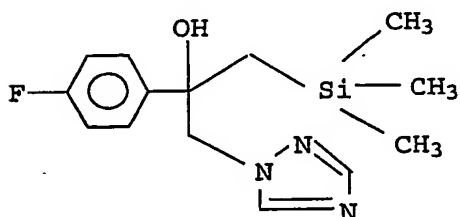
(XIX)

5

10

oder

(20) Simeconazole der Formel XX



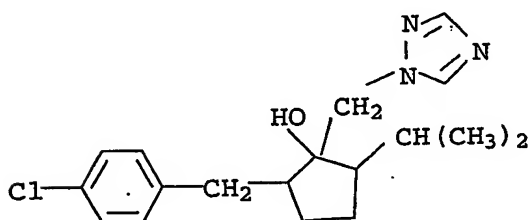
(XX)

15

20

oder

(21) Ipconazole der Formel XXI



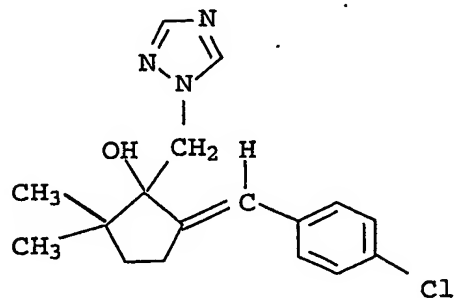
(XXI)

25

30

oder

(22) Triticonazole der Formel XXII



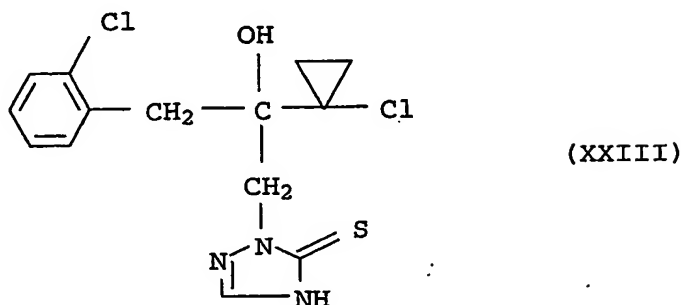
(XXII)

40

45

oder

(23) Prothioconazole der Formel XXIII



in einer synergistisch wirksamen Menge.

- 15
2. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, wobei in der Formel I der Rest R für Wasserstoff steht.
- 20
3. Fungizide Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis des Benzamidoxim-Derivates der Formel I zu dem jeweiligen Triazol der Formeln II bis XXIII 20 : 1 bis 1 : 20 beträgt.
- 25
4. Verfahren zur Bekämpfung von Schadpilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Schadpilze, deren Lebensraum oder die von ihnen freizuhaltenden Pflanzen, Samen, Böden, Flächen, Materialien oder Räume mit der fungiziden Mischung gemäß Anspruch 1 behandelt.
- 30
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1 und mindestens eine Verbindung der Formel II bis XXIII gemäß Anspruch 1 gleichzeitig, und zwar gemeinsam oder getrennt, oder nacheinander ausbringt.
- 35
6. Verfahren nach Anspruch 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die fungizide Mischung oder die Verbindung der Formel I mit mindestens einer Verbindung der Formel II bis XXIII gemäß Anspruch 1 in einer Menge von 0,01 bis 8 kg/ha aufwendet.
- 40
7. Fungizide Mittel, enthaltend die fungizide Mischung gemäß Anspruch 1 sowie einen festen oder flüssigen Träger.

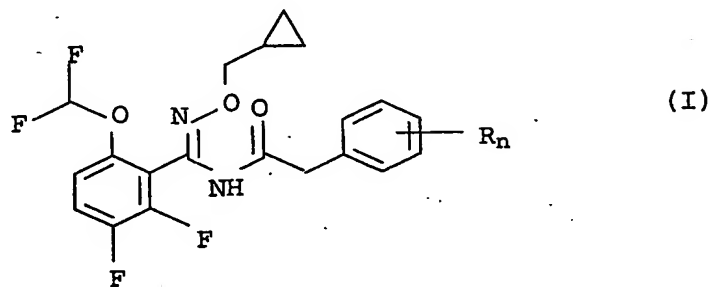
Fungizide Mischungen auf der Basis von Benzamidoxim-Derivaten und Azolen

5 Zusammenfassung

Fungizide Mischungen, enthaltend als aktive Komponenten

(1) ein Benzamidoxim-Derivat der Formel I

10



15

20 wobei der Substituent und der Index die folgenden Bedeutungen haben kann:

R Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy

25

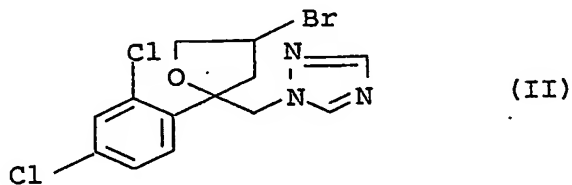
n 1, 2 oder 3,

und ein Azolderivat oder dessen Salze oder Addukte, ausgewählt aus

30

(2) Bromuconazole der Formel II

35



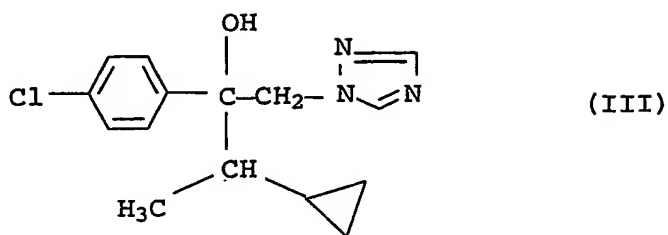
oder

40

(3) Cyproconazole der Formel III

45

2

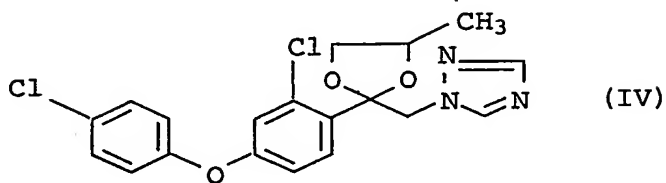


oder

10

(4) Difenoconazole der Formel IV

15

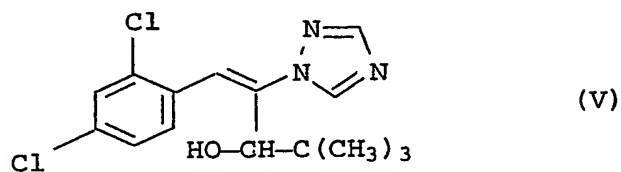


oder

20

(5) Diniconazole der Formel V

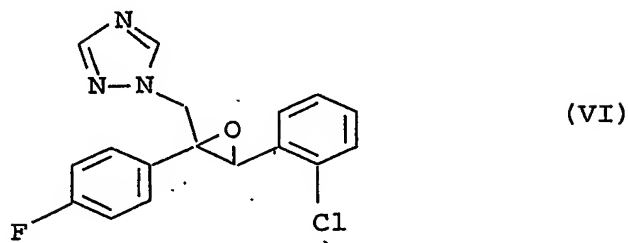
25



30 oder

(6) Epoxiconazole der Formel VI

35



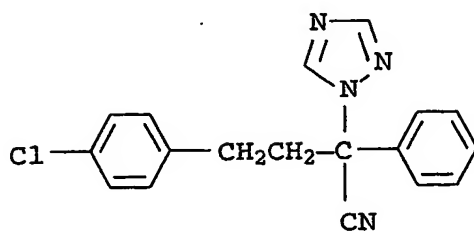
40

oder

45 (7) Epoxiconazole der Formel VII

3

5



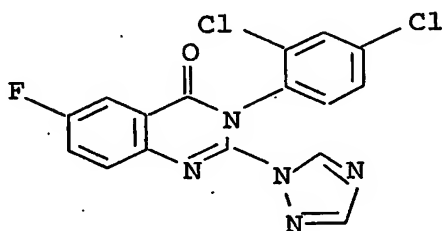
(VII)

oder

10

(8) Fenbuconazole der Formel VIII

15

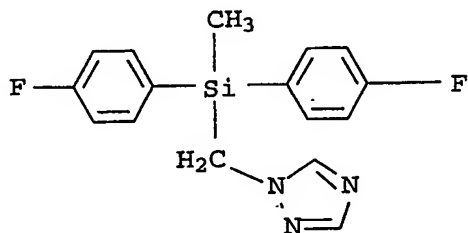


(VIII)

20 oder

(9) Flusilazole der Formel IX

25



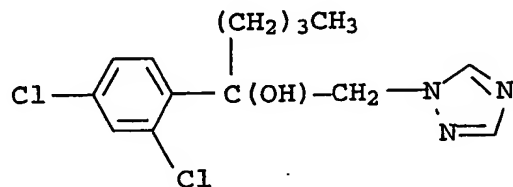
(IX)

30

oder

(10) Hexaconazole der Formel X

35



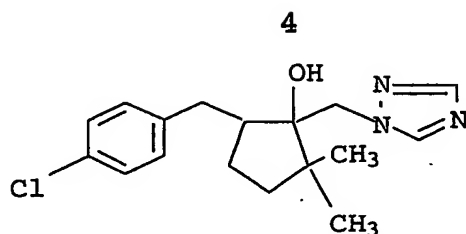
(X)

40

oder

45 (11) Metconazole der Formel XI

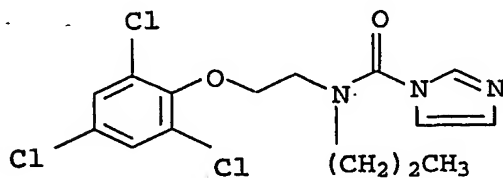
5



oder

10 (12) Prochloraz der Formel XII

15

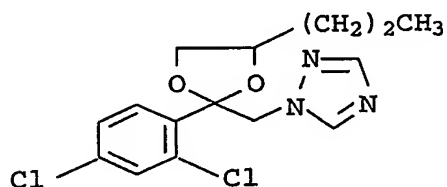


oder

20

(13) Propiconazole der Formel XIII

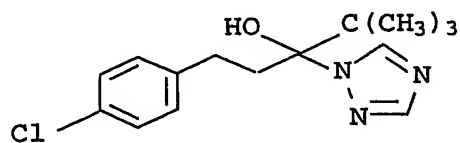
25



30 oder

(14) Tebuconazole der Formel XIV

35

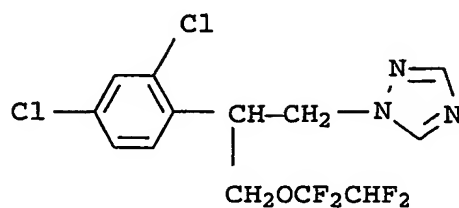


40 oder

(15) Tetraconazole der Formel XV

45

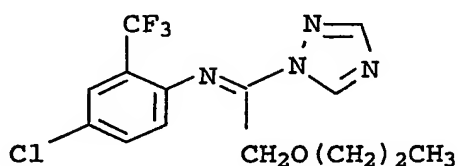
5



(XV)

oder

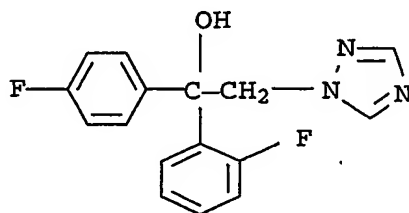
(16) Triflumizole der Formel XVI



(XVI)

oder

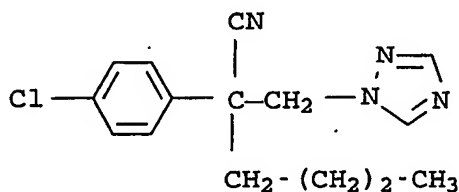
(17) Flutriafol der Formel XVII



(XVII)

oder

(18) Myclobutanil der Formel XVIII

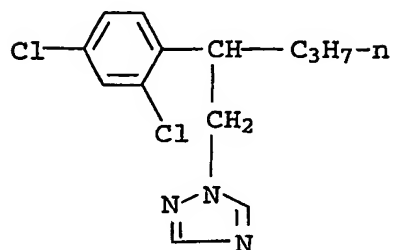


(XVIII)

oder

(19) Penconazole der Formel XIX

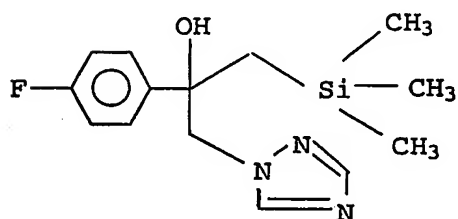
6



(XIX)

10 oder

(20) Simeconazole der Formel XX

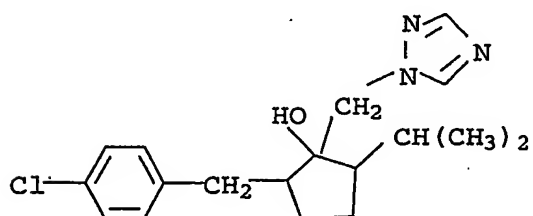


(XX)

20

oder

(21) Ipconazole der Formel XXI



(XXI)

oder

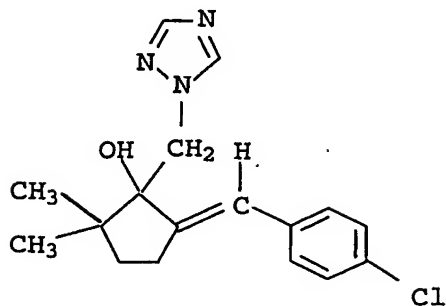
(22) Triticonazole der Formel XXII

40

45

7

5



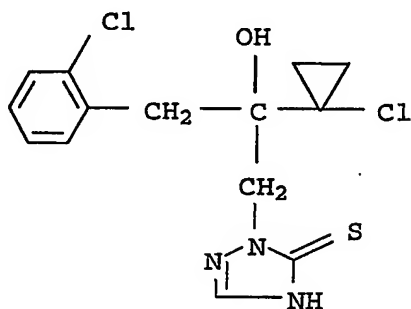
(XXII)

10

oder

(23) Prothioconazole der Formel XXIII

15



(XXIII)

20

in einer synergistisch wirksamen Menge.

25

30

35

40

45